

⑫ 公開特許公報 (A) 昭63-290559

⑬ Int.Cl. 4

A 61 C 8/00

識別記号

庁内整理番号

Z-6859-4C

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 複合インプラント

Maruyama

⑯ 特願 昭62-125171

⑰ 出願 昭62(1987)5月21日

⑮ 発明者 丸山 剛郎 兵庫県西宮市鷺林寺南町8-7

⑯ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

⑰ 代理人 弁理士 本多 堅

明細書

1. 発明の名称

複合インプラント

2. 特許請求の範囲

(1) 生体と接触する面がリン酸カルシウム層であり、該層の内部に金属基体が設けられた複合インプラントであつて、該リン酸カルシウム層と金属基体と●は少なくとも酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を一樹●単位とする重合体層によつて固定された複合インプラント。

(2) 該酸性基が $\text{P}(\text{OH})_2$ 、 $\text{P}(\text{X})_2$ 、 $\text{P}(\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2)_2$ 、

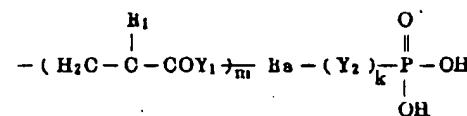
COOH 、 $\text{C}(\text{X})_2$ または $\text{C}(\text{O}-\text{C}(\text{X})_2)_2$ (ただし、 X はハロゲンを表わす) である特許請求の範囲第1項記載の複合インプラント。

(3) 該酸性基が $\text{P}(\text{OH})_2$ 、 $\text{P}(\text{X})_2$ または $\text{P}(\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2)_2$

である特許請求の範囲第2項記載の複合インプラント。

(4) 該酸性基が $\text{P}(\text{OH})_2$ である特許請求の範囲第3項記載の複合インプラント。

(5) 該(メタ)アクリル系モノマー単位が一般式



(ただし、 H_1 は水素原子またはメチル基を表わし、 H は炭素数 2 ~ 40 の $(m+1)$ 節の有機残

基(該有機残基は $\text{P}(\text{OH})_2$ 基および $\text{H}_2\text{C}-\text{C}(\text{OY}_1)-\text{H}$ 基を有しない)を表わし、 Y_1 および Y_2 はそれぞ

れ 0, 8 または NHb (b は水素原子または炭素

数1～4のアルキルを表わす)を表わし、mは1～4の整数、kは0または1を表わす]で表わされるモノマー単位である特許請求の範囲第4項記載の複合インプラント。

(6) 該一般式においてmが1である特許請求の範囲第5項記載の複合インプラント。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は生体用複合インプラント、とくに、人工歯冠を装着するために歯槽骨に埋入する歯科用インプラントに関する。

(従来の技術)

複合インプラントとして代表的な歯科インプラントに関してはすでにいくつかのものが実用化されている。たとえば、生体にたいし不活性なアルミニナやチタンを材料とし、これをねじ込み方式等頸骨内に植立可能な種々の形態に加工したものがある。また、生体親和性の大きいカルシウムヒドロキシアバタイトセラミックスを材料とし、骨との直接ゆ着により植立を計つたタイプのものもある。

着した後第2回の手術で支台の合着がおこなわれるものである。該歯科インプラントに対しリン酸カルシウムまたは生体活性ガラスと金属とは浸漬、焼付け等によりガラスで合着する方法が報告されているが(特開昭58-118746、日本歯科評論、No.512、187～197(1985))、このようにガラスで合着した歯科インプラントは、長期間使用していると接着層のガラスが溶出し、リン酸カルシウムまたは生体活性ガラスと金属との剝離がおこる。歯科インプラントでのリン酸カルシウムと金属との合着に対する他の方法としてプラズマ等による溶射(特開昭53-28997、特開昭62-34558等)、エポキシ樹脂による接着(特公昭62-3121)等が提案されている。しかしながら前者では、上記ガラスによる合着の場合と同様長期間使用しているとリン酸カルシウムと金属との剝離がおこる。また後者の場合にはとくに生体内においてリン酸カルシウムおよび金属にたいするエポキシ樹脂の接着強度は小さく歯科インプラントとして使用することは難しい。また、エポキ

シ樹脂の生体内での毒性も問題となる。しかしながら、これらの歯科インプラントはいずれもつぎのような問題点がある。すなわち前者は頸骨内に機械的な力のみで保持されており長期間使用すると脱落し易い。また後者の歯科インプラントは上記のように骨とゆ着する性質をもつが、埋入後支台部が口腔内に突出しているため安静状態が保たれ難く、動搖をきたし、骨とのゆ着が阻害され、前記の歯科インプラントと同様脱落し易い。これにたいし上記歯科インプラントを改良したものとして、埋没型の歯科インプラントが提案されている(ジョン・アール・スミス(John R. Smith)、アメリカン・ジャーナル・オブ・オルソドンティックス(Am. J. Orthod.) 76, 618(1979)、特開昭56-13654)。該歯科インプラントは、中空の金属またはセラミックスに生体親和性の大きいカルシウムヒドロキシアバタイトのリン酸カルシウムまたは生体活性ガラスが被覆されたものから成りたつており、術式として、第一回の手術で該歯科インプラントは頸骨内粘膜下に埋入され、該インプラントと骨とが完全にゆ

シ樹脂の生体内での毒性も問題となる。

(発明が解決しようとする問題点)

したがつて、本発明が解決しようとする問題点は、リン酸カルシウムからなる外層と内部の金属基体とが強固に固定された複合インプラントを得ることである。

(問題点を解決するための手段)

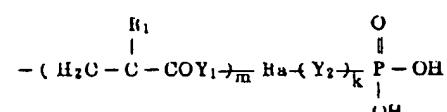
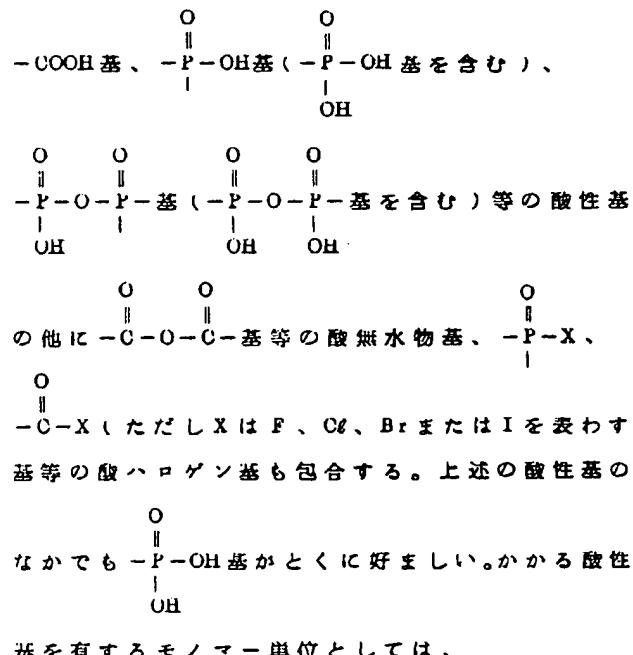
本発明者らはかかる問題点を解決するため鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。すなわち、本発明はリン酸カルシウムからなる外層とその内部にある金属基体とが酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を一構成単位とする重合体によつて固定された複合インプラントに関するものである。かかるインプラントは埋没型歯科インプラントとして有用である。

本発明にかかる埋没型歯科インプラントの例を第1図に示す。1はリン酸カルシウムからなる外層であり、底部をもつ管状構造である。2はその内部にある金属基体であつて、1と同様底部をもつ中空状構造となつてゐる。3は1と2とを合着さ

せる重合体層であつて、通常酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマーを含有する接着剤または酸性基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを溶解したモノマー液からなる接着剤を硬化させることによつて形成される。該埋没型歯科インプラントは通常該金属基体の上部が第2図のような構造をもつ栓で封鎖されて使用される。第3図は、歯冠を装着し得る支台であつて、第2図の栓をはずした後、該インプラントに装着される。該埋没型歯科インプラントは術式として第一回の手術で頸骨内粘膜下に埋入され、該インプラントと骨とが完全にゆ着した後第2回の手術で第2図の栓がはずされ、そこに第3図の支台が装着される。

本発明の該埋没型歯科インプラントにおいて、外層のリン酸カルシウムは、カルシウムヒドロキシアバタイト、正リン酸カルシウムまたはこれらの混合物からなる焼結体の中から選ばれる。その内部にある金属基体はその材質としてチタン、チタン合金、コバルトクロム合金等が用いられる。該金属基体の内面はねじ切りされていることが好

該重合体における酸性基とは水と接触した場合、水のpHを5以下に低下させうる官能基を意味し、



ましいがとくにその必要はない。該金属基体に用いられる栓の材質は該金属基体と同じであることが好ましいが、他の金属あるいはシリコンゴム、プラスチック等他の材料であつてもよい。該栓の先端部は該金属基体内面の底部に接する必要はなくそれよりも短かくてよい。該金属基体内部に装着される支台は、該金属基体と同じ材質であることが好ましい。該金属基体内面がねじ切りされている場合は上記の栓の場合と同様、該支台の突出部を同じピッチでねじ切りをして使用される。該金属基体に該支台を装着させる他の方法として本発明に用いられる接着剤、その他の接着剤等による接着がある。ねじと該接着剤とを並用して装着することも可能である。該金属基体の内面がねじ切りされている場合は、該栓は同じピッチをもつようにねじ切りされて使用することができる。

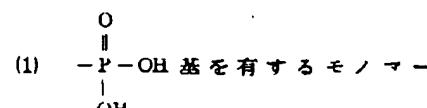
本発明の特徴はリン酸カルシウムからなる外層とその内部にある金属基体とが酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を一構成単位とする重合体によつて固定されていることである。

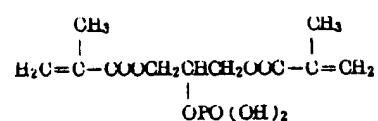
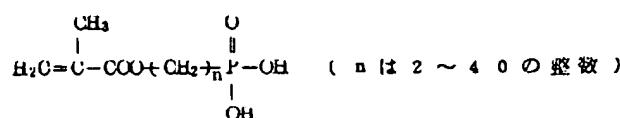
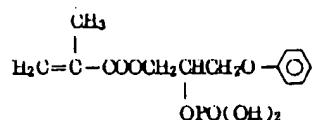
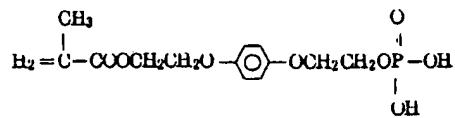
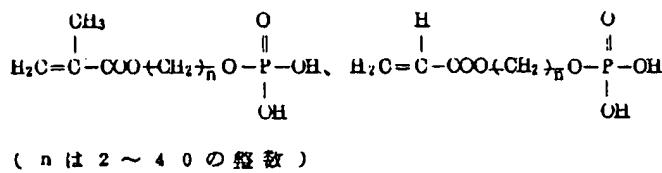
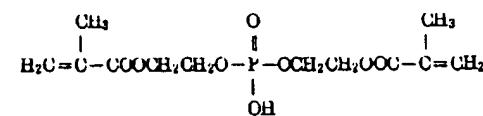
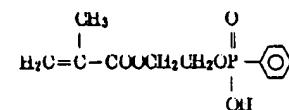
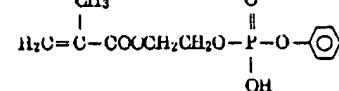
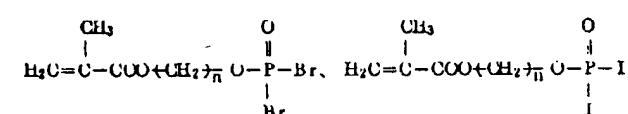
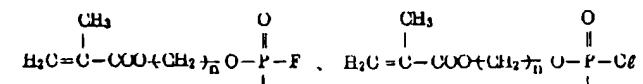
[ただし、R₁はHまたはCH₃を表わし、R₂は炭素数2~4の(m+1)価の有機基を表わす。Y₁、Y₂はO、SまたはNkb (kbはHまたは炭素数1~4のアルキル基)を表わし、mは1~4の整数、kは0または1を表わす。]

で表わされるモノマー単位を含む重合体が接着強度に優れている。特に接着力に耐水性が要求される場合にはR₂が4~40(m+1)価の有機残基であることが好ましい。

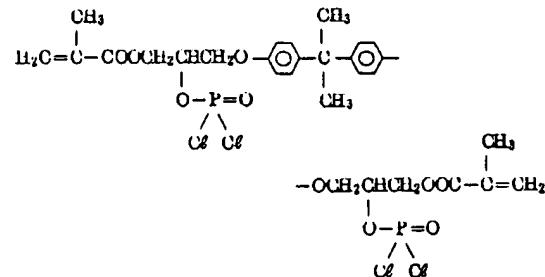
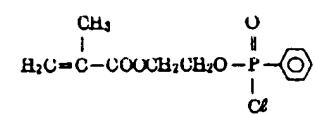
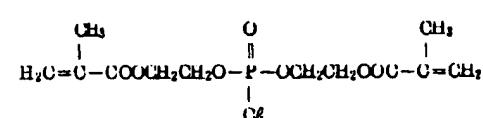
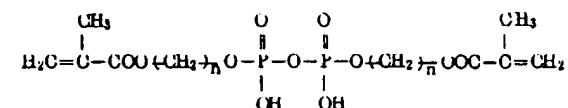
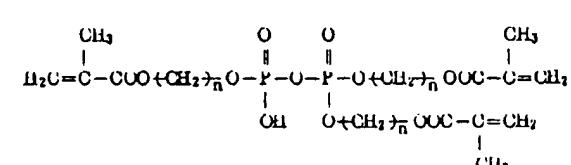
本発明においては、リン酸カルシウム外層と金属基体とを固定させる重合体層は前述のように通常酸性基を有する(メタ)アクリレート系モノマーを含有する接着剤を重合硬化させることによつて形成され、これによりリン酸カルシウム外層と金属基体とが固定される。

モノマーの具体例としては次の化合物が例示される。

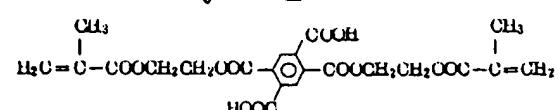
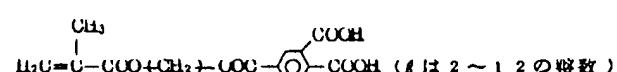
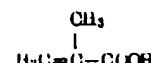


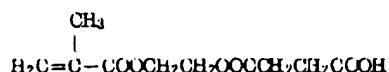
(2) $-\text{P}-\text{OH}$ 基を有するモノマー(3) $-\text{P}-\text{X}$ 基を有するモノマー

(ただし、nは2~20の整数)

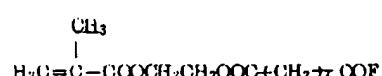
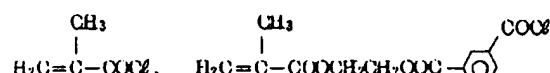
(4) $-\text{P}-\text{X}$ 基を有するモノマー(5) $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 基を有するモノマー(6) $-\text{P}-\text{O}-\text{P}-$ 基を有するモノマー

(nは2~20の整数)

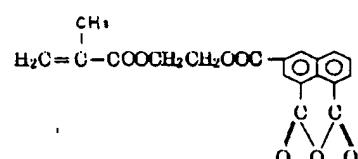
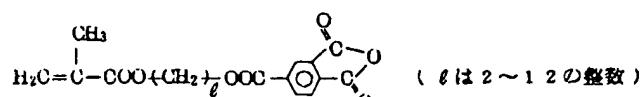
(7) $-\text{COOH}$ 基を有するモノマー



(8) $-\text{C}-\text{X}$ 基を有するモノマー



(9) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 基を有するモノマー



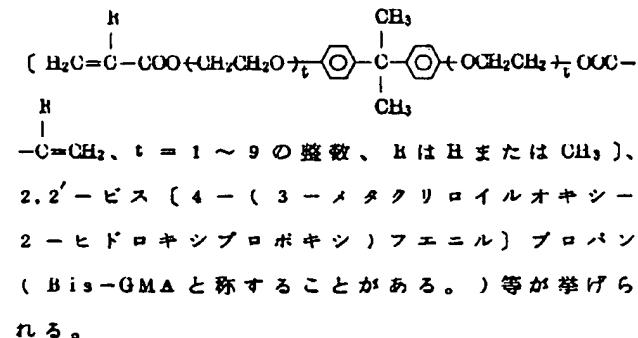
等を挙げることができる。

上述のような酸性基を有するモノマーは後述の如き希釈剤としての中性の(メタ)アクリレートモノマーに0.5重量%以上配合して用いられる。

酸化物-アミン-スルフイン酸塩の系が好ましく用いられる。また本発明に用いられる接着剤には石英粉末、ガラス粉末等のフィラーが添加されていてよいので、形成された重合体層中には無機フィラーが含有されてもよい。

また、本発明における重合体層は、酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を有する重合体を、該重合体を溶解するモノマーに溶解してなる接着剤を重合硬化しても形成される。酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を有する重合体は前述の酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマーを一成分として用いることによつて形成できるが、溶解性の点から一官能性のモノマーを用いるのが好ましい。また、酸性基を有するモノマー単位は前述の場合と同様最終的に形成される重合体中に0.5重量%以上含まれるようにすることが好ましい。上記酸性基を有するモノマーは前述の如き中性の一官能性の(メタ)アクリルモノマーと共に重合されるのが好ましく、かくして形成された重合体は種々の(メタ)アクリル系

中性モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2-ビス[(メタ)アクリロイルオキシポリエトキシフエニル]プロパン



これらのモノマー組成物を重合硬化させる重合開始剤としてはBPO-アミン系の他、トリプチルボランや特公昭56-33363に開示されている過

のモノマーに溶解するので、適度な濃度に溶解され、重合開始剤が加えられて接着剤となる。かかる接着剤が重合硬化することにより、重合体層が形成されリン酸カルシウム外層と金属基体とを一体化することが可能である。この場合にも重合体層中には無機フィラー等の各種添加剤が含まれていてよい。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

(実施例)

実施例1

外径3.5mm、内径2.0mm、底部の厚さ1.5mm、長さ10mmからなるカルシウムヒドロキシアバタイト焼結体(相対密度97.5%、純度>99%)の内部に、外径1.8mm(上部のみ外径3.5mm)、厚み0.4mm、長さ8.9mmかつ内面が0.3mmのピッチでねじ切りしてある中空状チタン合金を下記組成を有する接着剤で接着させることによつて埋没型歯科インプラントを作製した。

接着組成

Bis-GMA

13.6重量部

1,4-ブタンジオール・ジメタクリレート	1 2.1 重量部
1,0-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジエンホスフエート	4.5 "
過酸化ベンゾイル	0.3 "
シラン処理石英粉末	1 0 0 "
ベンゼンスルフイン酸ナトリウム	0.3 "
N,N-ジエタノール-p-トルイジン	0.5 "

一方、該インプラントに使用したものと同じチタン合金により、該インプラントの内面と同じピッチでねじ切りされた該インプラントの栓ならびに支台を作製した。第3図において該支台のaの部分は4mm、bの部分は8.1mm、cの部分は2.8mm、dの部分は3.5mmである。該埋没型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より6ヶ月間、支台へ歯冠を構築してから3ヶ月間観察したが、該インプラントの動搖脱落は全く認められなかつた。

実施例2

実施例1において、下記の組成の接着剤を用いる以外は実施例1と同様の方法により人工歯根を作製した。

ベンゾイルバーオキサイド 0.4 重量部
ベンゼンスルフイン酸ナトリウム 0.3 "
N,N-ジエタノール-p-トルイジン 0.4 "
該埋没型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より3ヶ月間、支台へ歯冠を構築してから1ヶ月間観察したが該インプラントの動搖、脱落は全く認められなかつた。

実施例4～6

実施例1において、接着剤の組成として1,0-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジエンホスフエートの代りに、第1表に示したモノマーを使用する以外は、実施例1と同様の方法で人工歯根を作製した。

1,0-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジエンホスフエート	4.5 "
過酸化ベンゾイル	0.3 "
シラン処理石英粉末	1 0 0 "
ベンゼンスルフイン酸ナトリウム	0.3 "
N,N-ジエタノール-p-トルイジン	0.5 "

接着剤組成

下記式で表わされる接着性モノマー	2.5 重量部
$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{OPO(OH)}_2 \end{array} \right)$	

メチルメタクリレート	4 7.5 "
------------	---------

ポリメチルメタクリレート粉末	5 "
----------------	-----

トリメチルボラン	5 "
----------	-----

該埋没型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より2ヶ月間観察したが、該インプラントの動搖脱落は全く認められなかつた。

実施例3

実施例1において、下記の組成の接着剤を用いる以外は実施例1と同様の方法により人工歯根を作製した。

接着剤組成

Bis-GMA	1 7 重量部
ネオベンチルグリコールジメタクリレート	1 3 "
6-メタクリロイルオキシヘキシルジハイドロジエンホスフエート	2.8 "
シラン処理した石英粉末	1 0 0 "

第 1 表

実施例 No.	活性基を有する单量体
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}-\text{OH} \end{array}$
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}=\text{CH}_2 \end{array}$

実施例1と同様の方法で動物実験をおこなつた結果、実施例1と同様の効果が得られた。

(発明の効果)

本発明によりリン酸カルシウム層と金属基体とが強固に一体化された複合インプラントが得られた。

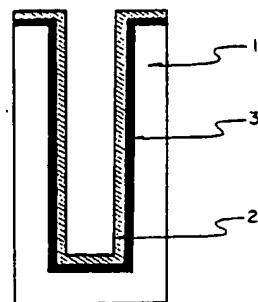
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る複合インプラント(埋没

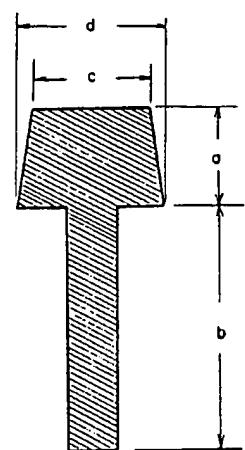
型歯科用) の一例を示す断面図であり、第 2 図は第 1 図で示されたインプラントを封鎖するために用いられる栓の一例を示す断面図であり、第 3 図は第 1 図で示されたインプラントに装着される支台の一例を示す断面図である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 勝

第 1 図



第 3 図



第 2 図

